

POWERED BY **Dialog****Atatic polypropylene adhesives - with a carrier to give a fluid compsn****Patent Assignee: ARBRISSEAU-SADER SA****Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
FR 2110824	A					197239	B

Priority Applications (Number Kind Date): FR 7039452 A (19701027)**Abstract:**

FR 2110824 A

Adhesive consists of atactic polypropylene and a carrier (a solvent or water), mixed so as to give a fluid adhesive compsn.) Compsn. may also contain a plasticiser, e.g. a mineral oil or a coumarone indene resin. The adhesive has very good resistance to stripping.

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 901491

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①① N° de publication :

(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.110.824

②① N° d'enregistrement national :

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

70.39452

①⑤ BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②② Date de dépôt 27 octobre 1970, à 17 h 30 mn.
Date de la décision de délivrance..... 8 mai 1972.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 22 du 2-6-1972.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.) C 09 j 3/00.

⑦① Déposant : SOCIÉTÉ ANONYME ARBRISSEAU-SADER, résidant en France.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire :

⑤④ Nouvelle famille d'adhésifs.

⑦② Invention de :

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle :

La présente invention est relative aux adhésifs utilisables sous forme fluide, susceptible d'être appliqués au pistolet en émulsion ou en solution.

L'invention est basée sur l'utilisation comme adhésif, d'un polypropylène atactique. De préférence, la composition de l'adhésif comprend un liquide vecteur dans lequel le polypropylène est dissout ou dispersé, et est additionné d'une autre résine, qui peut être une résine thermoplastique, synthétique ou naturelle, et d'un plastifiant et, dans ce cas, le liquide vecteur peut être un solvant. La composition qui en résulte est de nature fluide, c'est-à-dire à l'état fluide ou pâteux, de préférence à température ambiante.

De tels adhésifs conviennent pour un grand nombre d'applications domestiques et industrielles et présentent une très forte résistance à l'arrachement par cisaillement et par pelage.

Le terme "polypropylène atactique" utilisé ci-dessus, sert à définir un polypropylène dans lequel les radicaux monomériques se suivent les uns les autres dans la chaîne de façon désordonnée dans leur configuration spatiale respective. Les polymères utilisés réellement dans la présente invention ont un poids moléculaire allant de 15 000 à 60.000.

Les compositions issues de l'invention peuvent contenir du polypropylène atactique dans des proportions allant de 5 à 80 %, mais de préférence de 10 à 50 %, tous ces pourcentages étant indiqués en poids.

De préférence, on ajoutera à la composition adhésive, une résine thermoplastique synthétique ou naturelle, dans une proportion allant de 10 à 30 %.

Une résine thermoplastique synthétique adéquate pourrait être une résine diénique de pétrole comme celle commercialisée

habituellement sous la marque ESCOREZ d'ESSO STANDARD (U.S.A).

Le plastifiant peut être constitué par une huile minérale ou par une résine molle : Ainsi, par exemple, les Huiles minérales commercialisées par ESSO STANDARD (U.S.A.) sous la marque NEUTRAL 350 ou 500.

L'huile NEUTRAL 350 citée a une densité à 15° de 0,885, un point éclair de 275° C, et une viscosité ENGLER à 50° C de 5,60. L'huile NEUTRAL 500 a une densité de 0,894, un point éclair de 256, et une viscosité Engler de 6.90.

De telles huiles servent en partie de plastifiants, et en partie de diluants destinés à abaisser le point de fusion, et à modifier les propriétés de pénétration des adhésifs.

Des résines molles adéquates sont livrées par HOECHST en ALLEMAGNE, sous la marque RESINES K T N, ou par HERCULES POWDER COMPANY, sous la marque ABALYN, ou HERCOLYN, des METHYL ESTER de colophane, ou d'autres ESTERS de colophane comme ceux commercialisés habituellement sous la marque "STAYBELITE RESINE, une résine hydrogénée, carbonés des esters résiniques de coumarone indène ou des polymères hydrocarbonés non saturés, comme par exemple le produit commercialisé par ESSO STANDARD sous la marque ESCOPOL.

Le vecteur liquide utilisé dans le mélange adhésif peut être un solvant tel un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, un cétonique, ou du trichlorétylène.

Le mélange adhésif décrit ci-dessus peut être produit et utilisé sous forme de solution. Cependant, il est également possible d'obtenir un adhésif sous forme d'émulsion, et pour cela, une autre addition est nécessaire, et cette addition comprend une solution de caséine ou de caséine d'ammonium dans une proportion allant de 5 à 20 %, et une solution aqueuse d'ammoniaque dans

une proportion de 5 à 20 %, le produit en résultant étant dilué dans l'eau après émulsification et/ou concentré à volonté.

Le mélange adhésif, soit sous forme de solution, soit sous forme d'émulsion, soit sous forme solide, peut être mélangé dans des proportions variables avec un très grand nombre de résines tels des polymères ou copolymères vinyliques et/ou acryliques, par exemple, ceux vendus sous la marque RHODOPAS 6000, par RHONE POULENC, ou sous la marque MOWILITH D S 5 par HOECHST en ALLEMAGNE, ou sous la marque ACRONAL 290 D par B A S F en ALLEMAGNE, et avec un latex naturel ou de caoutchoucs synthétiques, comme ceux fournis par DUPONT DE NEMOURS : LATEX NEOPRENE 400 et 750.

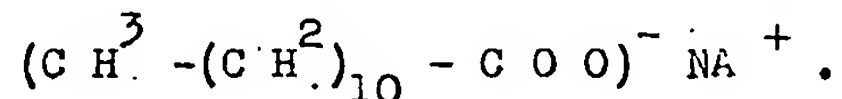
L'addition de ces produits est faite dans le but de conférer à l'ADHESIF les propriétés et les qualités désirées pour l'usage auquel l'adhésif est destiné.

En outre, d'autres produits collants naturels tels amidon, dextrine, gélatine, ou caséine, peuvent être ajoutés à la composition adhésive découlant de l'invention comme auxiliaires ou comme charges.

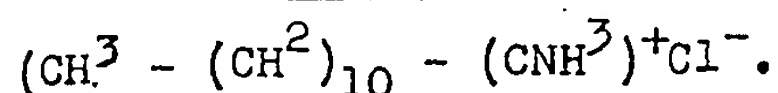
De même, le mélange adhésif peut être mélangé à des colles connues dans le but de modifier leurs propriétés initiales.

L'invention s'étend également aux compositions adhésives, sous forme d'émulsions ayant des propriétés anioniques, cationiques ou non-ioniques.

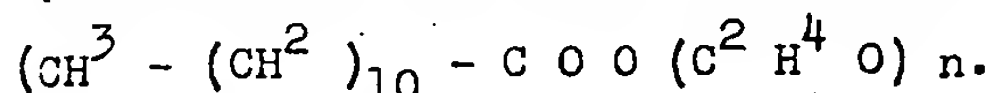
Ces émulsifiants pour la réalisation d'émulsions de type anioniques donnent des dispersions contenant des ions chargés négativement, un exemple type étant un savon d'acide laurique dont l'état ionisé est indiqué par la formule :



Les émulsifiants de type cationique libèrent les ions chargés positivement, de sorte que l'adhésif a des affinités pour certains supports, L'état ionisé d'un exemple typique est donné par la formule du chlorure d'ammonium lauryl :



15 Les émulsifiants du type non ionique ne provoquent pas d'ionisation, comme par exemple l'ester polyglycolique de l'acide gras, dont voici la formule :



Dans les mélanges adhésifs en dispersion découlant
10 de l'invention, on peut utiliser d'autres chaînes longues d'acides gras, que l'acide laurique.

Les produits de l'invention présentent des avantages et des propriétés remarquables par rapport aux produits connus à ce jour.

15 Le Polypropylène atactique dont la présence sous forme de solution ou d'émulsion constitue les caractéristiques essentielles de l'invention, est compatible avec et est miscible à une grande variété de produits, ce qui lui permet de former un grand nombre de combinaisons, et offre de larges champs d'appli-
20 cations. Il a été constaté qu'il était miscible à tous les adhésifs naturels telles des compositions à base de dextrine, amidon, gélatine, caséine ou latex naturel, ou des adhésifs synthétiques, telles les résines vinyliques, acryliques, diéniques ou nitroacryliques;

Les compositions de l'invention adhèrent sur tous
25 les matériaux, et permettent de lier par collage des matériaux de natures similaires, ou de natures différentes tels que papier, carton, tissus, films plastiques, bois, métal, béton, céramique, liège, etc...

De plus, les compositions de l'invention offrent
30

une excellente résistance à l'eau.

Enfin, les collages effectués en utilisant des adhésifs issus de l'invention pour divers plastiques ou textiles, présentent une résistance supérieure à celle du matériau lui-même, et des tests ont montré que la rupture se faisait dans le matériau,

Les propriétés particulières d'adhérence, de plasticité, et de résistance des mélanges adhésifs de l'invention, basés sur le polypropylène atactique sous forme de solution ou d'émulsion, les rendent particulièrement aptes et adaptés à coller et à contrecoller tous les matériaux synthétiques et naturels, en particulier pour le collage et le contrecollage des matières plastiques ou textiles les uns sur les autres ou sur tout autre support comme par exemple le collage de velours ou la fabrication de semelles anti-dérapantes.

Des essais effectués avec des adhésifs découlant de l'invention, présentent une résistance au pelage de l'ordre de 10 à 12 Kg/cm².

L'invention sera mieux comprise à la lumière d'exemples qui seront explicités et décrits ci-dessous, illustrations non limitatives des aboutissements de l'invention.

Dans beaucoup de cas, les adhésifs relatifs à l'invention sont en forme d'émulsions qui peuvent être livrées prêtes à l'emploi, ou à l'état concentré, même à l'état de poudre ou de pâte devant être mélangée à de l'eau pour constituer l'adhésif prêt à l'emploi. De telles émulsions comprennent souvent un caséinate d'ammonium comme émulsifiant qui dans ce cas, est préparé de la façon suivante ; la caséine est mise à tremper dans l'eau pendant 1 heure, puis on y ajoute suffisamment d'ammoniaque pour former le composé d'ammonium. Les composants résiniques, et parfois d'autres additifs, tels les plastifiants sont chauffés à une

70 39452

2110824

température adéquate, par exemple 11° C et, mélangés pour former un produit homogène.

Fuis, le mélange de caséinate d'ammonium, de préférence chauffé à 80° C y est versé lentement. Le tout est alors agité ou émulsifié pendant une période de 15 minutes par exemple. L'émulsion qui en résulte est alors prête à l'emploi ou peut être concentrée ou diluée à volonté pour être stockée sous cette forme afin d'avoir une possibilité de temps de stockage adéquate.

Le Fabricant peut produire toutes sortes de concentrations d'émulsions, de pâte ou de poudre, conditionnées de façon adéquate, et prêtes à être livrées à l'utilisateur qui doit les mélanger à de l'eau pour avoir un produit prêt à l'emploi.

Les exemples suivants illustrent d'abord de façon générale des compositions issues de la présente invention, tandis que d'autres exemples montrent des mélanges spécifiques pouvant être réalisés à partir de cette invention.

Exemple N° 1 :

Un mélange adhésif sous forme de solution, peut être réalisé en mélangeant :

- 100 parties de polypropylène atactique et
- 100 parties d'une résine diénique de pétrole.

Fuis en dissolvant le mélange à froid dans 200 parties d'un solvant tel du pétrole distillé de type C ou F, ou du toluène.

Exemple n° 2 :

Des compositions adhésives sous forme de solution peuvent être obtenues à partir des produits suivants, cités par ordre de préférence :

- polypropylène atactique : 15 à 25 %
- résine diénique de pétrole ou coumarone indène : 15 à 25 %
- plastifiant : telle une huile minérale ou un polymère

COPY

hydrocarboné non saturé : 8 à 15 %.

- oléine : 2,5 %

- solvant, tel un hydrocarbure aromatique ou aliphatique, un cétonique, ou trichloréthylène.

Le polypropylène atactique, la résine, le plastifiant
5 , et l'oléine sont chauffés et mélangés. Ce mélange est alors dissout dans les solvants.

En fonction des caractéristiques désirées en ce qui
concerne la plasticité, l'élasticité, la résistance et les autres
propriétés du film de l'adhésif, on peut y ajouter, pour compléter
10 le mélange, du caoutchouc synthétique ou naturel et/ou des polymères ou copolymères vinyliques ou acryliques.

Exemple N° 3 :

Des compositions adhésives sous forme d'émulsions
Peuvent être obtenues à partir de produits énumérés ci-dessous
15 par ordre d'introduction :
- polypropylène atactique : 15 à 25 %
- résine diénique de pétrole ou coumarone indène : 15 à 25 %
- plastifiant : telle une huile minérale ou un polymère hydrocarboné non saturé : 8 à 15 %

20 - Oléine : 2,5 %

- solvant : comme par exemple un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, un cétonique ou du trichloréthylène : 8 à 12 %

- solution de caséine : (caséine de Nouvelle Zélande) : $\frac{1}{4}$ à 15%

- solution aqueuse à 20 % d'ammoniaque : 10 à 15 %

25 - eau : comme on le désire.

Le polypropylène atactique, les résines, les plastifiants et l'oléine, sont chauffés et mélangés, puis dissouts dans les solvants. On y ajoute alors la solution de caséine, d'ammoniaque, le tout est émulsifié, et on peut alors procéder à un
30

processus de concentration ou de dilution à l'extrait sec désiré.

Dans certains cas, on peut remplacer l'eau de dilution, partiellement ou totalement par des polymères ou copolymères vinyliques ou acryliques, un latex naturel ou synthétique, une émulsion de caoutchouc ou similaires, dans le but de conférer à l'émulsion de polypropylène, les propriétés désirées.

Exemple N° 4 :

Une émulsion adhésive de polypropylène parfaitement adéquate peut être obtenue avec la formule suivante :

10	- Polypropylène atactique :	20 %
	- Résine diénique de pétrole :	20 %
	- Polymère d'hydrocarbure non saturé :	8,83 %
	- oléine :	2,50 %
	- Trichloréthylène :	8,88 %
15	- Solution de caséine à 15 % en sec :	8,88 %
	- Solution aqueuse à 20 % d'ammoniaque :	11,11 %
	- Eau de dilution :	19,80 %

Exemple N° 5 :

- Une composition adhésive découlant de l'invention et comprenant du polypropylène en émulsion est obtenue à partir de la formule suivante :

	- Polypropylène atactique :	90 parties.
	- Résine diénique de pétrole :	90 parties.
	- Huile minérale :	51,50 parties.
25	- Oléine :	11,80 parties.
	- Pétrole distillé ou Toluène :	80,00 parties.
	- solution de caséine et phosphate trisodique (agent de dispersion)	34,50 parties.
30	- solution de 20 % ammoniaque dans l'eau et phosphate trisodique	50,00 parties.

70 39452

9

2110824

- eau additionnée de phosphate : 50 parties.
- latex : 40,00 parties.

Les exemples suivantes montrent des émulsions à caractères anioniques.

5 Exemple n° 6 :

- Polypropylène atactique 20 %
- Résine diénique de pétrole 20%
- Polymère hydrocarbure non saturé : 8,85 %
- Toluène 9,00 %
- 10 - Oléine 5,30 %
- Isopropanolamine 1,70 %
- Eau 35, 15 %

Le polypropylène, les résines, les plastifiants et l'oléine, sont dissouts dans la toluène, et sous agitation rapide, on y ajoute un mince filet d'isopropanolamine dilué au préalable dans l'eau.

Exemple N° 7 :

- polypropylène atactique : 20 %
- résine diénique de pétrole : 20 %
- 20 - polymère hydrocarboné non saturé : 8,85 %
- pétrole distillé : 9,00 %
- morpholine : 1,00 %
- eau : 36,15 %

La préparation est effectuée de la même façon que dans l'exemple 6.

Exemple N° 8 :

- polypropylène atactique : 20,00 %
- résine diénique de pétrole : 20,00 %
- huile minérale : 8,00 %
- 30 - trichloréthylène : 8,00 %
- colophane : 5,70 %

COPY

- potasse caustique : 0,90 %
- eau : 37,40 %

La préparation est effectuée de la manière que dans l'exemple 6,

5 Les exemples suivants présentent des adhésifs ayant des propriétés cationiques.

Exemple n° 9 :

- polypropylène atactique : 17,0 %
- ESCOREZ 1000 : 17,0 %
- 10 - NEUTRAL 350 : 6,0 %
- genamine S 080 (HOECHST) : 4,0 %
- acide acétique : 0,1 %
- eau : 55,9 %

Dans cet exemple, le polypropylène, l'"Escorez", le
15 "Neutral 350" et le "Génamine" sont mélangés et chauffés à 110°C.
L'acide acétique est dissout dans l'eau, et chauffé à 95° C.

Cette solution est ajoutée au reste sous forte agitation, maintenue pendant 15 minutes.

Exemple n° 10 :

- 20 - polypropylène atactique : 17,00 %
- résine diénique de pétrole : 17,00 %
- huile minérale : 6,60 %
- diamine diphatique à longue chaîne : 6,00 %
- eau : 42,92 %
- 25 - solution à 7,6 % d'acide
chlorhydrique : 7,04 %

La dispersion est préparée de la même façon que dans l'exemple n° 9.

Des adhésifs non ioniques comprenant du polypropylène
30 atactique peuvent avoir la composition suivante :

70 39452

11

2110824

Exemple N° 11 :

	- polypropylène atactique :	17,00 %
	- ESCOREZ 1000 :	17,00 %
	- NEUTRAL 350 :	6,00 %
5	- EMULPHOR O :	5,00 %
	- eau	55,00 %

Emulphor O est la marque d'un Ether polyglycolique commercialisé par la B A S F.

Pour obtenir cette composition, il faut chauffer le
10 polypropylène, l'Escorez 1000, le Neutral 350, et l'Emulphor O,
qui sont mélangés, et chauffés à 100° C. L'eau est chauffée à 90°
C, et incorporée au mélange sous agitation constante pendant 15
minutes.

Exemple N° 12 :

15	- polypropylène atactique :	20,00 %
	- résine diénique de pétrole :	15,00 %
	- huile minérale :	15,00 %
	- ether polyglycolique d'un alcool gras :	6,00 %
	- eau :	44,00 %

20 La dispersion est préparée de la même façon que celle
de l'exemple 11.

Il est entendu que les exemples précédents ont été
donnés uniquement à titre d'illustrations, et que d'autres com-
binaisons, et d'autres modifications de l'invention peuvent être
25 réalisées sans sortir du cadre des exigences décrites ci-dessous.

REVENDICATIONS

1°) Nouvelle famille d'adhésifs, c a r a c t é r i
s é s par le fait qu'ils comprennent du polypropylène atactique
et un véhicule qui y est incorporé afin d'obtenir une composition
5 adhésive fluide.

2°) Adhésif, tel que défini dans la revendication
1, c a r a c t é r i s é par le fait que le véhicule est un solvant
du polypropylène.

3°) Adhésif tel que défini dans la revendication
10 1, c a r a c t é r i s é par le fait que le véhicule est de l'eau
dans laquelle le polypropylène est dispersé.

4°) Adhésif, tel que défini dans la revendication
1, c a r a c t é r i s é par le fait que le polypropylène atactique
est compris dans une proportion de 5 à 80 %.

15 5°) Adhésif, tel que défini dans la revendication
1, c a r a c t é r i s é par le fait qu'il comprend en outre une
résine thermoplastique.

6°) Adhésif, tel que défini dans la revendication
1, c a r a c t é r i s é par le fait qu'il est sous forme de
20 dispersion adhésive comprenant du polypropylène atactique, une
résine thermoplastique, et un liquide dispersant.

7°) Adhésif, tel que défini dans la revendiction
6, c a r a c t é r i s é par le fait qu'il comprend en outre
un plastifiant.

25 8°) Adhésif, tel que défini dans la revendication
7, c a r a c t é r i s é par le fait que le plastifiant est un
polymère hydrocarboné non saturé, ou une huile minérale, ou une
résine molle, ou une résine de coumarone indène.

9°) Adhésif, tel que défini dans la revendication

6, c a r a c t é r i s é par le fait qu'il comprend en outre de l'oléine dans une proportion allant de 2 à 5 % en poids, de préférence une proportion de 2,5 % en poids.

10°) Adhésif, tel que défini dans la revendication

5 6, c a r a c t é r i s é par le fait que le liquide dispersant est un solvant du polypropylène atactique, tel un hydrocarbure aliphatique, une cétone, du trichloréthylène, un pétrole distillé, ou du toluène.

11°) Adhésif, tel que défini dans la revendication

10 6, c a r a c t é r i s é par le fait qu'il comprend en outre, un caoutchouc synthétique ou naturel.

12°) Adhésif, tel que défini dans la revendication

6, c a r a c t é r i s é par le fait qu'il comprend en outre un Polymère ou copolymère vinylique ou acrylique.

15 13°) Adhésif, tel que défini dans la revendication

6, c a r a c t é r i s é par le fait qu'il est émulsifié dans l'eau après addition d'un agent dispersant consistant en au moins un nombre du groupe comprenant une solution de caséine dans une proportion de 5 à 15 % en poids, une solution aqueuse à 20 % d'ammoniaque dans une proportion de 10 à 15 % en poids, et une solution de caséinate d'ammonium dans une proportion de 5 à 15 % en Poids.

14°) Adhésif, tel que défini dans la revendication

13, c a r a c t é r i s é par le fait que l'émulsion est de type anionique, cationique, ou non ionique.

15°) Adhésif, tel que défini dans la revendication

2, c a r a c t é r i s é par le fait qu'il comprend un polypropylène atactique ayant la formule suivante :

- polypropylène atactique : 100 parties

- résine diénique de pétrole : 100 parties
- pétrole distillé ou toluène : 200 parties

16°) Adhésif, tel que défini dans la revendication 6, c a r a c t é r i s é par le fait qu'il consiste une émulsion de polypropylène atactique, dont la composition correspond à la formule suivante, où les quantités sont indiquées en pourcentages pondéreux référencés au produit final :

- polypropylène atactique : 20,00%
- résine diénique de pétrole : 20,00 %
- polymère hydrocarboné non saturé : 3,83 %
- oléine : 2,50
- trichloréthylène : 8,88
- solution de caséine à 15 % en sènc : 8,88 %
- solution aqueuse à 20 % d'ammoniaque : 11,11 %
- eau de dilution : 19,80 %

17°) Procédé de fabrication d'un adhésif c a r a c t é r i s é par le fait que 15 à 25 % par rapport au produit final de polypropylène atactique, 15 à 25 % d'oléine sont mélangés à chaud, le mélange étant alors dissout dans 8 à 12 % de pétrole distillé, auquel on ajoute enfin un polymère ou copolymère vinylique ou acrylique, ou du caoutchouc synthétique ou naturel.

18°) Procédé de fabrication d'un adhésif, c a r a c t é r i s é par le fait que 15 à 25 % de polypropylène atactique, Par rapport au produit final, 15 à 25 % d'une résine diénique de pétrole, 8 à 15 % d'huile minérale et 2,5 % d'oléine sont mélangés à chaud, mélange qui est dissout dans 8 à 12 % de pétrole distillé, auquel on ajoute alors une solution de caséine, et d'eau ammoniaquée, le produit étant dilué ou concentré à volonté en vue d'obtenir un produit émulsifié.